

09/889 427 PCT/EP 00/00069

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00 / 69



REC'D	29 FEB 2000
WIPO	PCT

## Bescheinigung

Die Merck Patent GmbH in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung  
unter der Bezeichnung

"Mehrschichtiges Perlglanzpigment"

am 19. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
C 09 C, C 09 D und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Nietiedt

Aktenzeichen: 199 01 612.7

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

## **Mehrschichtiges Perlglanzpigment**



### Mehrschichtiges Perlglanzpigment

Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Perlglanzpigment mit einem ausgeprägten Farbflop basierend auf einem plättchenförmigen Substrat aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8.

Mehrschichtige Pigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren intensiven Interferenzfarben zeigen, sind bekannt.

10 So beschreibt US 4 434 010 ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines reflektierenden Materials (Aluminium) und alternierenden Schichten zweier transparenter, dielektrischer Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl, beispielsweise Titandioxid und Siliziumdioxid beiderseits der zentralen Aluminiumschicht.

15 In einer weiteren Ausführungsform des Pigmentes werden die auf die zentrale Aluminiumschicht folgenden Schichten durch Magnesiumfluorid und Chrom gebildet. Dieses Pigment zeigt einen intensiven Farbflop von grün nach purpurrot.

20 EP 0 753 545 beschreibt goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis transparenter, nichtmetallischer, plättchenförmiger Substrate, die mindestens ein Schichtpaket aus einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex  $n \leq 1,8$  und einer reflektierenden, selektiv oder nicht-selektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Beschichtung sowie gewünschtenfalls zusätzlich eine äußere Schutzschicht aufweisen.

Diese Pigmente haben den Nachteil, daß sie durch einen technisch sehr aufwendigen und kostenintensiven Prozeß, beispielsweise durch Chemical Vapor Deposition (CVD)- oder Physical Vapor Deposition (PVD)-Verfahren hergestellt werden. Weiterhin nachteilig ist die oft schwere Reproduzierbar-

keit der Pigmente in der gewünschten Produktqualität und ihre mangelnde Witterungsstabilität.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein im wesentlichen transparentes Interferenzpigment mit kräftigen Interferenzfarben und/oder einer starken Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen, das sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnet und gleichzeitig auf einfache Art und Weise hergestellt werden kann.

10 Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines plättchenförmigen Substrates aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8 das mindestens

15 (i) eine erste Schicht aus einem Material mit niedriger Brechzahl im Bereich von 1,35 bis 1,8,

(ii) wahlweise eine zweite Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8,

20 (iii) eine semitransparente Metallschicht, die auf dem Substrat oder den Schichten (i) oder (ii) aufgebracht ist und

(iv) gegebenenfalls eine Nachbeschichtung aufweist.

25 Wenn die semitransparente Metallschicht die äußere Schicht des Pigmentes bildet, können auch noch hoch- und niedrigbrechende Schichten sich anschließen. Bevor die Metallschicht aufgebracht wird, können sich die erste und zweite Schicht auch wiederholen.

30 Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes durch

- Aufbringen eines Precursors des Substratmaterials als dünner Film auf ein endloses Band,
- Verfestigung des flüssigen Filmes durch Trocknung und dabei  
5 Entwicklung des Metalloxides durch chemische Reaktion aus dem Precursor,
- Ablösung des getrockneten Filmes,
- Waschen der erhaltenen Substratpartikel und Resuspendierung in einer Beschichtungslösung,
- Beschichtung der Substratpartikel mit mehreren Schichten aus Metall-  
10 oxiden oder Metallen und
- Nachbeschichtung des erhaltenen Pigmentes.

15 Das Schichtsystem kann aber auch mit Hilfe eines PVD-Verfahrens erzeugt werden bzw. durch eine Kombination von naßchemischen Verfahren und/oder CVD- und/oder PVD-Verfahren erzeugt werden.

20 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und kosmetischen Formulierungen. Hierfür können sie auch als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metall-  
effektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmente können neben den rein koloristischen Anwendungen auch für funktionelle Anwendungen in Betracht gezogen werden. Beispiele hierfür sind Pigmente für den Sicherheitsbereich, z.B. Wert- und Sicherheitsdruck, Pigmente mit spezieller IR-Reflexion, z.B. für  
30 Gewächshausfolien und Pigmente für die Lasermarkierung von Kunststoffen.

Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf plättchenförmigen Substraten mit einer Brechzahl von größer als 1,8. Diese Substrate können beispielsweise aus Titandioxid, Zirkoniumdioxid,  $\alpha$ -Eisen(III)-oxid, Zinnoxid, Zinkoxid oder anderen transparenten, stabilen und zur Aufnahme von löslichen oder unlöslichen Farbmitteln befähigten Materialien bestehen.

Als Precursor für die Herstellung der Substrate werden Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen, Zinn, Zink oder Gemischen derselben eingesetzt. Ein bevorzugter Precursor ist Titan-tetrachlorid.

Die plättchenförmigen Substratpartikel haben eine Dicke zwischen 0,05 und 5  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 0,05 und 2  $\mu\text{m}$ . Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt zwischen 2 und 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 5 und 50  $\mu\text{m}$ .

Als Schichtmaterial für die Schicht (i) mit einer Brechzahl von 1,35 bis 1,8 eignen sich alle dem Fachmann bekannten niedrigbrechenden Materialien, die filmartig und dauerhaft auf die Substratteilchen aufgebracht werden können. Besonders geeignet sind Metalloxide oder Metalloxidgemische, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder ein Gemisch der genannten Metalloxide oder  $\text{MgF}_2$ . Als Material mit niedriger Brechzahl können jedoch auch Polymere eingesetzt werden, wie z.B. Acrylate. Die verwendeten Monomere haben ein Molekulargewicht von 200 bis 1000 und stehen als Mono-, Di- oder Triacrylate zur Verfügung. Hinsichtlich funktioneller Gruppen sind sie als Kohlenwasserstoffe, Polyole, Polyether, Silicone oder als fluorierte teflonartige Monomere verfügbar. Diese Monomere können durch Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen polymerisiert werden. Die erhaltenen Schichten besitzen eine Temperaturstabilität bis zu 250 °C. Die Brechzahlen der Acrylatschichten liegen im Bereich von 1,35 bis 1,60. Weitere Angaben sind bei David G. Shaw und Marc G. Langlois zu finden:

5 Use of a new high speed acrylate deposition process to make novel multilayer structures, MRS-Tagung in San Francisco 1995; A new high speed process for vapor depositing fluoro and silicone acrylates for release coating applications, Tagung der Society of Vacuum Coater in Chicago, Illinois, 1995.

Die Dicke der Schicht (i) beträgt 10 - 1000 nm, vorzugsweise 20 - 800 nm und insbesondere 30 - 600 nm.

10 Geeignete Schichtmaterialien für die Schicht (ii) mit einer Brechzahl von größer als 1,8 sind vorzugsweise Metalloxide bzw. Metalloxydgemische, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder Verbindungen mit hoher Brechzahl wie z.B. Eisentitanate, Eisenoxyhydrate, Titansuboxide, Chromoxid, Bismutvanadat, Cobaltaluminat sowie Mischungen bzw. Mischphasen der  
15 genannten Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden. Es kommen auch Metallsulfide, Metallnitride bzw. Metalloxy-nitride in Frage. Die Dicke der Schicht (ii) beträgt 10 - 550 nm, vorzugsweise 15 - 400 nm und insbesondere 20 - 350 nm.

20 Die Metallschichten (iii) bestehen aus Metallen, wie z.B. Aluminium, Chrom, Nickel, Chrom-Nickel-Legierungen oder Silber. Chrom und Aluminium sind dabei bevorzugt, da sie leicht abzuscheiden sind. Die Schichtdicke der Metallschichten wird auf 5 bis 20 nm eingestellt, um Semitransparenz zu erhalten. Als semitransparente Reflektorschichten können aber auch  
25 Materialien wie Graphit oder Titannitrid eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente enthalten in der Beschichtung zusätzliche Farbstoffe. Werden beispielsweise Rußpartikel verwendet, dann werden Partikelgrößen von 5 bis 200 nm und insbesondere 10 bis  
30 100 nm verwendet. Derartige Pigmente, die bevorzugt Rußpartikel in Schichten aus Titandioxid, Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid und Zinkoxid enthalten sind in EP 0 499 864 beschrieben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pigmente auch Partikel aus Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinndioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Cerdioxid, Wolframoxid, Molybdänoxid, Zirkonoxid, aber auch  
5 Mischoxide, wie  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , in der Beschichtung enthalten.

Anstelle anorganischer Pigmentpartikel können auch organische Pigmentpartikel in der Beschichtung enthalten sein, wobei insbesondere temperaturstabile organische Pigmente bevorzugt sind. Als organische Pigmentpartikel werden vorzugsweise Phthalocyanine, Verlackungsprodukte von basischen Farbstoffen mit Heteropolysäuren, Anthrachinone, Phenazine, Phenoxazine, Diketopyrrolopyrrole oder Perylene verwendet. Prinzipiell  
10 können alle Pigmente, die für die Einarbeitung in das Substrat beschrieben wurden auch in die Beschichtung des erfindungsgemäßen Pigmentes eingearbeitet werden. Die Einlagerung von kleinen Metalloxid- oder organischen Pigmentpartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 10 bis 40 nm in die Hohlräume der Metalloxidbeschichtung bewirkt eine deutliche  
15 Erhöhung des Deckvermögens und des Glanzes, verbunden mit einer hohen Homogenität der Beschichtung im Vergleich zu Pigmenten, die durch Mischfällung erhalten werden. Das Deckvermögen und bei gefärbten Pigmentpartikeln die beobachtungswinkelabhängige Absorptionsfarbe der erfindungsgemäßen Pigmente kann in einem weiten Bereich durch die  
20 Konzentration der eingelagerten Pigmentpartikel variiert werden. Der auf die Beschichtung bezogene Massenanteil der eingelagerten Pigmentpartikel liegt zwischen 0,5 und 30 % und insbesondere zwischen 2 und 20 %. Weitere Angaben zu Pigmenten, die in der Beschichtung Pigmentpartikel  
25 enthalten, sind DE 41 40 295 zu entnehmen.

30 Das fertige Pigment kann mit einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung (iv) versehen werden, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere



die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

5

Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

10

Die Anzahl und Dicke der Schichten ist abhängig vom gewünschten Effekt und dem verwendeten Substrat. Die Anzahl der Schichten wird durch die Wirtschaftlichkeit des Pigmentes begrenzt. Verwendet man als Substrat  $\text{TiO}_2$ -Plättchen, die nach dem in WO 97/43346 beschriebenen Verfahren auf einem endlosen Band hergestellt werden, lassen sich besonders gut definierte Interferenzeffekte erzielen, da diese  $\text{TiO}_2$ -Plättchen eine einheitliche Schichtdicke besitzen. Das Reflexions- bzw. Transmissionsspektrum eines solchen Pigmentes weist feinere und genauer abstimmbare Strukturen auf als das Spektrum eines entsprechenden Pigmentes, das auf einem Substrat mit breiter Dickenverteilung, wie z.B. Glimmer, beruht.

15

20

Die  $\text{TiO}_2$ -Plättchen werden gemäß der WO 97/43346 auf einem endlosen Band durch Verfestigung und Hydrolyse einer Titantetrachloridlösung hergestellt.

25

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

30

- 5 Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln niederge-
- 10 schlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hin-
- 15 blick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auf-
- 20 fällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.
- 25 Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.
- 30 Für das Aufbringen von Titandioxidschichten wird das im US 3 553 001 beschriebene Verfahren bevorzugt.
- Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$ -Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt.
- Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird

dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten  $\text{TiO}_2$  erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.

Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten ist folgendes Verfahren anzuwenden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 min nachgerührt.

Die einzelnen Schichten können auch nach bekannten Verfahren durch Sputtern von Metallen, beispielsweise von Aluminium oder Chrom oder von Legierungen, wie zum Beispiel Cr-Ni-Legierungen sowie von Metalloxiden, beispielsweise von Titanoxid, Siliciumoxid, oder Indium-Zinn-Oxid oder durch thermisches Verdampfen von Metallen, Metalloxiden oder Acrylaten hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Vakuumbandbeschichtung, wie sie in DE 197 07 805 und in DE 197 07 806 für die Herstellung von Interferenzpigmenten beschrieben wird.

25

30

**Patentansprüche**

- 5 1. Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines plättchenförmigen Substrates aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8, das mindestens
- (i) eine erste Schicht aus einem Material mit niedriger Brechzahl im Bereich von 1,35 bis 1,8,
- 10 (ii) wahlweise eine zweite Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8,
- (iii) eine semitransparente Metallschicht, die auf dem Substrat oder den Schichten (i) oder (ii) aufgebracht ist und
- 15 (iv) gegebenenfalls eine Nachbeschichtung aufweist.
2. Perlglanzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat plättchenförmiges Titandioxid, Zirkoniumdioxid,  $\alpha$ -Eisen(III)-oxid, Zinndioxid oder Zinkoxid ist.
- 20 3. Perlglanzpigment nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit niedriger Brechzahl  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  oder ein Acrylat ist.
- 25 4. Perlglanzpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit hoher Brechzahl  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  oder ein Gemisch aus diesen Oxiden oder ein Eisentitanat, ein Eisenoxidhydrat, ein Titansuboxid oder eine
- 30 Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ist.

## 5. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes durch

- Aufbringen eines Precursors des Substratmaterials als dünner Film auf ein endloses Band,
- Verfestigung des flüssigen Films durch Trocknung und dabei Entwicklung des Metalloxides durch chemische Reaktion aus dem Precursor,
- Ablösung des getrockneten Films,
- Waschen der erhaltenen Substratpartikel und Resuspendierung in einer Beschichtungslösung,
- Beschichtung der Substratpartikel mit mehreren Schichten aus Metalloxiden oder Metallen und
- Nachbeschichtung des erhaltenen Pigmentes.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen, Zinn oder Zink eingesetzt werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Precursor Titantrichlorid ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten nach Zwischentrocknung des zu beschichtenden Materials in einem Wirbelbettreaktor durch CVD und/oder PVD aufgebracht werden.

9. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika, Glasuren für Keramiken und Gläser.

10. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 für den Sicherheitsbereich insbesondere für Wert- und Sicherheitsdruck, für Agrarfolien und für die Lasermarkierung von Kunststoffen.

5 11. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken, Gläser und Polymerfolien, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 4 pigmentiert sind.

12. Lasermarkierbare Kunststoffe enthaltend Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4.

10



15

20



25

30

### ***Zusammenfassung***

Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines plättchenförmigen Substrates aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8, das  
5 mindestens

- (i) eine erste Schicht aus einem Material mit niedriger Brechzahl im Bereich von 1,35 bis 1,8,
- 10 (ii) wahlweise eine zweite Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8,
- (iii) eine semitransparente Metallschicht, die auf dem Substrat oder den Schichten (i) oder (ii) aufgebracht ist und
- 15 (iv) gegebenenfalls eine Nachbeschichtung aufweist, wobei das Substrat plättchenförmiges Titandioxid, Zirkoniumdioxid,  $\alpha$ -Eisen(III)-oxid, Zinndioxid oder Zinkoxid ist.

20

25

30

